

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3101413 A1

51 Int. Cl. 3:  
C08L31/00  
C08K3/38  
C09J3/14

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

P 31 01 413.5-43  
17. 1. 81  
29. 7. 82

71 Anmelder:  
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

72 Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 »Pulverförmige Polymerkomposition, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung«

Eine pulverförmige Polymerkomposition mit guter Rieselfähigkeit, geringer Staubneigung und guter Lagerstabilität besteht aus einem Gemisch aus einem Vinylesterpolymer und einem geringen Anteil einer hydrophoben Kieselsäure. Die Komposition wird hergestellt durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Vinylesterpolymer-Dispersion in Gegenwart einer hydrophoben Kieselsäure. Die Kieselsäure ist vorzugsweise ein Reaktionsprodukt einer hydrophilen Kieselsäure mit einem Organochlorsilan. Die Komposition ist in Wasser redispersierbar, und die aus solchen Dispersionen hergestellten Filme sind transparent; sie eignen sich zur Herstellung von Anstrichmitteln, Leimen und Klebstoffen.

(31 01 413)

DE 3101413 A1

DE 3101413 A1

17.01.81

3101413

- 4 -

HOE 81/F 009

## Patentansprüche:

1. Pulverförmige Polymerkomposition, bestehend aus 98,0 bis 99,9 Gewichtsprozent eines in Wasser dispergierbaren Vinylesterpolymers und 2,0 bis 0,1 Gewichtsprozent einer hydrophoben Kieselsäure.
- 5 2. Polymerkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylesterpolymer ein Vinylacetat-Homopolymer ist.
- 10 3. Polymerkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Kieselsäure ein Reaktionsprodukt einer Kieselsäure mit einem Organochlorsilan ist.
- 15 4. Polymerkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Kieselsäure einen Partikeldurchmesser von 10 bis 50 nm aufweist.
- 20 5. Polymerkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Kieselsäure eine Oberfläche von 80 bis 300 m<sup>2</sup>/g aufweist (gemessen nach BET).
- 25 6. Polymerkomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Kieselsäure einen Kohlenstoffgehalt von 0,2 bis 5 Gewichtsprozent aufweist.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen kiesel-säurehaltigen Polymerkomposition auf der Basis eines in Wasser dispergierbaren Vinylesterpolymers durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Vinylesterpolymer-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gewichtsprozent in Gegenwart von Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß eine hydrophobe Kieselsäure in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Vinylesterpolymer und Kieselsäure) eingesetzt wird.
- 35

BAD ORIGINAL

170131

3101413

~~-12-~~

-2-

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure im Gemisch mit dem Trocknungsgas eingesetzt wird.
9. Verwendung der Polymerkomposition nach Anspruch 1 zur Herstellung eines Klebemittels, insbesondere für Tapeten.

BAD ORIGINAL

17.01.68  
-3-

3101413

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 81/F 009

Dr.EG/Pa

Pulverförmige Polymerkomposition, Verfahren zu ihrer  
Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf eine pulverförmige Polymerkomposition auf Basis eines in Wasser dispergierbaren Vinylesterpolymers, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Vinylesterpolymer-Dispersion  
5 in Gegenwart von Kieselsäure und ihre Verwendung.

Es ist bekannt, daß hochdisperse Kieselsäure zur Verbesserung der Rieselfähigkeit von pulverförmigen Produkten, z.B. Salzen und Wachsen, gut geeignet ist; dabei kann die  
10 als Fließmittel verwendete Kieselsäure hydrophil oder hydrophob sein (vgl. Seifen-Öle-Fette-Wachse 94 (1968), Seiten 849 - 858).

Es ist ferner bekannt, daß durch Zerstäubung wäßriger  
15 Dispersionen von Vinylacetat/Ethylen-Copolymeren in Anwesenheit von Kieselsäure als Antibackmittel in einem Sprühturm Dispersionspulver hergestellt werden, die rieselfähig und gut redispersierbar sind; dabei wird eine Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 0,5 µm  
20 in einer Menge von 4 bis 20 Gewichtsprozent (bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion) gleichzeitig mit der Dispersion, aber räumlich davon getrennt, in den Sprühturm dosiert (vgl. deutsche Patentschrift 22 14 410 = US-Patentschrift 3 883 489). Ein ähnliches Verfahren mit Dis-  
25 persionen von Copolymeren aus Vinylacetat und diversen Comonomeren als Ausgangsmaterial für die Sprühtrocknung ist ebenfalls beschrieben, wobei Kieselsäure als Antibackmittel in einer Menge von 2 bis 20 Gewichtsprozent (bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion) verwendet  
30 wird (vgl. deutsche Auslegeschrift 26 14 261 = britische Patentschrift 1 569 637). Diese bekannten Dispersionspulver haben den Nachteil, daß sie aufgrund des relativ hohen Gehalts an Antibackmittel zum Stauben neigen; ferner

BAD ORIGINAL

ergeben sie nach Redispergieren in Wasser und Trocknen der Dispersion Filme, die nicht transparent sind.

5      Ferner ist bekannt, blockfeste und dispergierbare Polymerpulver durch Verdüsen von Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten mit niedriger Einfriertemperatur herzustellen, wobei den Pulvern nach dem Trocknen inerte Stoffe in solcher Menge zugemischt werden, daß das Endprodukt 5 bis 20 Prozent davon enthält; als inerte Stoffe eignen sich Alu-  
10      miniumsilikat, Kieselgur, kolloidales Silikagel, Tone, Leichtspat, feine Silikate, Talkum, Zemente und Diatomeenerde (vgl. deutsche Offenlegungsschrift 17 19 317 = britische Patentschrift 1 206 501). Es wird betont, daß bei  
15      kleinen Mengen des inerten Stoffes dessen Oberfläche völlig umhüllt wird, so daß eine wirksame Verminderung der Neigung zur Blockbildung nicht gegeben ist.

Aufgabe der Erfindung ist nun die Schaffung eines Polymerpulvers mit guter Rieselfähigkeit, geringer Staubneigung und guter Lagerstabilität, das in Wasser dispergierbar ist und transparente Filme ergibt. Die Transparenz der Filme ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn das Polymer als Tapetenkleber eingesetzt werden soll.

25      Die Erfindung betrifft eine pulverförmige Polymerkomposition, die aus 98,0 bis 99,9 Gewichtsprozent eines in Wasser dispergierbaren Vinylesterpolymers und 2,0 bis 0,1 Gewichtsprozent einer hydrophoben Kieselsäure besteht.

30      Vorzugsweise besteht die erfindungsgemäße Polymerkomposition aus 99,0 bis 99,9 Gewichtsprozent eines in Wasser dispergierbaren Vinylesterpolymers und 1,0 bis 0,1 Gewichtsprozent einer hydrophoben Kieselsäure.

35      Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen kieselensäurehaltigen Polymerkomposition auf der Basis eines in Wasser dispergierbaren Vinylesterpolymers durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Vinylester-

17.01.81

3101413

- 3 - 5 -

polymer-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gewichtsprozent in Gegenwart von Kieselsäure und ist dadurch gekennzeichnet, daß eine hydrophobe Kieselsäure in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Vinylesterpolymer und Kieselsäure) eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäß verwendete in Wasser dispergierbare Vinylesterpolymer ist vorzugsweise ein Homopolymer eines Vinylesters mit 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Polyvinylacetat. Geeignet sind aber auch Vinylester-Copolymere, die sich aus zwei oder drei verschiedenen Monomeren zusammensetzen, insbesondere Copolymere aus Vinylacetat und mindestens einem Vinylester einer linearen oder verzweigten Carbonsäure mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, sowie Vinylchlorid und/oder Ethylen.

Für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird als Ausgangsmaterial eine wäßrige Vinylesterpolymer-Dispersion eingesetzt, deren Feststoffgehalt 30 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 40 bis 55 Gewichtsprozent, beträgt. Die Herstellung solcher Dispersionen ist bekannt, beispielsweise aus den oben genannten Druckschriften.

Wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Polymerkomposition ist eine hydrophobe Kieselsäure, die vorzugsweise ein Reaktionsprodukt einer hydrophilen Kieselsäure mit einem Organochlorsilan ist. Der Partikeldurchmesser der Kieselsäure beträgt vorzugsweise 10 bis 50 nm, die Oberfläche 50 bis 300 m<sup>2</sup>/g (gemessen nach BET) und der Kohlenstoffgehalt 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gewichtsprozent. Die 4gewichtsprozentige wäßrige Suspension der Kieselsäure zeigt vorzugsweise einen pH-Wert von 3,5 bis 8.

Die hydrophobe Kieselsäure wird in bekannter Weise hergestellt (vgl. z.B. deutsche Patentschrift 21 29 522 = US-Patentschrift 3 658 749 und deutsche Patentschrift

1 172 245 = britische Patentschrift 1 005 473).

Beispielsweise wird hydrophiles Siliciumdioxid mit einem Organohalogensilan, vorzugsweise Organochlorsilan, behandelt, das in einer Menge von 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 20 Gewichtsprozent (bezogen auf Siliciumdioxid) eingesetzt wird. Diese Behandlung besteht vorzugsweise darin, daß zu einer in Suspension befindlichen Fällungskieselsäure bei einer Temperatur von 50 bis 90°C ein Organohalogensilan zugegeben wird und das Produkt nach Vervollständigung der Reaktion filtriert, gewaschen, getrocknet und anschließend auf eine Temperatur von 300 bis 400°C erhitzt wird. Geeignete Organohalogensilane sind insbesondere Dialkyldihalogensilane, Diaryldihalogensilane oder Alkylaryldihalogensilane mit vorzugsweise jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen und vorzugsweise jeweils 6 Kohlenstoffatomen in den Arylresten, z.B. Dimethyldichlorsilan, Dimethyldibromsilan, Diethyldichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Phenylmethyldichlorsilan.

Nach einem anderen Verfahren wird Siliciumdioxid durch Behandeln mit flüssigem hydrophobem Polyorganosiloxan hydrophob gemacht. Dabei werden durch Fällung erhaltene Siliciumdioxidpartikel mit einem Polyorganosiloxan besprüht, und die besprühten Partikel werden anschließend 30 Minuten bis 3 Stunden lang auf eine Temperatur von mindestens 150°C erhitzt. Das Polyorganosiloxan wird in einer Menge von 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, eingesetzt (bezogen auf das Endprodukt). Geeignete Polyorganosiloxane sind Alkylsiloxane, alicyclische Siloxane, Aalkylsiloxane und Aalkylpolysiloxane mit jeweils einer kinematischen Viskosität von 0,1 bis 30 m<sup>2</sup>/s (gemessen bei einer Temperatur von 25°C).

Nach einem weiteren Verfahren wird Siliciumdioxid dadurch hydrophobiert, daß es in einer Konzentration von 2 bis 10 Gewichtsprozent in einem linear-polymeren Dimethylsiloxan (Silikonöl) dispergiert und die erhaltene Dispersion dann



170101

3101413

- 5 - 7 -

maximal 1 Stunde lang auf eine Temperatur von 250 bis 300°C erhitzt wird. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Gemisch wird danach mit einem Lösungsmittel wie Hexan verdünnt, und das durch Zentrifugieren isolierte hydrophobe Siliciumdioxid wird abschließend getrocknet.

Die erfindungsgemäße Polymerkomposition enthält gegebenenfalls noch ein übliches Schutzkolloid, das bei der Herstellung der Ausgangsdispersion eingesetzt wurde. Besonders geeignet ist Polyvinylalkohol, vorzugsweise ein Polyvinylalkohol mit einer Esterzahl von 90 bis 215 mg KOH/g, dessen 4gewichtsprozentige wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von 3 bis 40 mPa·s aufweist. Die Menge des Schutzkolloids kann bis zu 20 Gewichtsprozent betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 15 Gewichtsprozent (bezogen auf das Vinylesterpolymer). Statt eines einzigen Schutzkolloids ist auch ein Gemisch verschiedener Schutzkolloide anwendbar.

Die erfindungsgemäße Polymerkomposition wird in üblicher Weise durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Vinylesterpolymer-Dispersion hergestellt. Die Sprühtrocknung erfolgt in einem Trocknungsturm mit Hilfe von Zerstäubungsscheiben oder Einstoffdüsen oder Zweistoffdüsen. Die Trocknung der Dispersion wird mit einem heißen Gas, z.B. Stickstoff oder Luft, durchgeführt, das in den Turm geblasen wird. Die Temperatur des Trocknungsgases beträgt 90 bis 180°C, vorzugsweise 110 bis 150°C. Das Siliciumdioxid wird gleichzeitig mit der Dispersion, aber räumlich davon getrennt, in den Trocknungsturm eingegeben. Die Zugabe erfolgt normalerweise über Zweistoffdüsen, die sich in der Nähe der Turmdecke befinden, oder vorzugsweise im Gemisch mit dem Trocknungsgas. Die letztere Variante gewährleistet eine besonders gleichmäßige Verteilung des Siliciumdioxids.

Die erfindungsgemäße Polymerkomposition ist pulverförmig, gut rieselfähig, lagerstabil und kaum staubend. Die Rieselfähigkeit der Polymerkomposition wird dadurch geprüft, daß

BAD ORIGINAL

- man sie aus einem sanduhrähnlichen Meßgefäß mit definierter kreisförmiger Auslauföffnung auslaufen läßt und die Auslauföffnung mit dem kleinsten Durchmesser ermittelt, die von der Probe einwandfrei passiert wird. Dabei ist
- 5 die Rieselfähigkeit umso geringer, je größer die Auslauföffnung ist. Die Staubneigung der Polymerkomposition wird durch Ermittlung der Staubzahl geprüft. Dazu läßt man eine 30-g-Probe der Polymerkomposition durch ein zylindrisches Rohr mit einer Länge von 80 cm und einem inneren Durchmesser von 5 cm in einem schwarzen, würfelförmigen Kasten
- 10 mit einer Kantenlänge von 20 cm fallen; der Kasten wird von einer 12-Volt-Lampe durchstrahlt. Das durch den Kasten fallende Pulver bewirkt eine Trübung des Lichtstrahls, die mit zunehmender Staubneigung des Pulvers ansteigt. Aus dem
- 15 Trübungswert ergibt sich die Staubzahl; ein wenig staubendes Produkt zeigt eine Staubzahl von weniger als 40, vorzugsweise von 5 bis 35, während ein staubendes Produkt eine Staubzahl von mehr als 50 erbringt.
- 20 Das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Polymerkomposition liegt im Bereich von 400 bis 800 g/l, vorzugsweise 500 bis 700 g/l. Es wird nach DIN 53468 ermittelt. Das Stampfvolumen und das Stampfgewicht der Polymerkomposition werden in Anlehnung an DIN 53194 nach 250 Stampfungen festgestellt.
- 25 Das Stampfvolumen beträgt 75 bis 98 Prozent, vorzugsweise 85 bis 94 Prozent, während das Stampfgewicht 500 bis 900 g/l, vorzugsweise 550 bis 800 g/l ausmacht.

- Die erfindungsgemäße Polymerkomposition läßt sich mit
- 30 Wasser innerhalb weniger Minuten zu sämigen, viskositäts- und lagerstabilen Dispersionen anrühren. Aus solchen Dispersionen hergestellte Filme zeichnen sich durch hohe Transparenz aus. Die Polymerkomposition eignet sich für die Herstellung von Anstrichmitteln, Leimen und Klebstoffen,
- 35 insbesondere Tapetenklebern.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiel 1

In einem üblichen Zerstäubungsturm, dessen zylindrischer Teil eine Höhe von 1 m und einen Durchmesser von 2,2 m und dessen konischer Teil einen Winkel von 60 Grad aufweist, wird eine wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion sprühgetrocknet, die einen Feststoffgehalt von 45 Prozent und eine Viskosität von 0,8 Pa.s (Epprecht-Rheometer B/II) aufweist. Die Dispersion enthält 8 Prozent (bezogen auf Polyvinylacetat) eines Polyvinylalkohols, dessen Esterzahl 140 mg KOH/g beträgt und dessen 4-prozentige wäßrige Lösung bei 20° C eine Viskosität von 18 mPa.s zeigt, sowie 4 Prozent (bezogen auf Polyvinylacetat) eines Polyvinylalkohols, dessen Esterzahl 140 mg KOH/g beträgt und dessen 4-prozentige wäßrige Lösung bei 20° C eine Viskosität von 8 mPa.s zeigt. Die Dispersion wird dem Turm am Kopf zugeführt und mit Hilfe einer Zerstäubungsscheibe, deren Durchmesser 12 cm beträgt, die 4 Öffnungen mit einem Durchmesser von jeweils 2,5 mm aufweist und die sich mit einer Drehzahl von 20 000 min<sup>-1</sup> dreht, versprüht. Durch eine weitere Öffnung in der Turmdecke wird ein Gemisch aus Stickstoff und hydrophobem Siliciumdioxid in den Turm geblasen, und zwar mit einem Stickstoff-Durchsatz von 1200 kg/h. Der Stickstoff wird über einen Zyklonabscheider entfernt. Die Temperatur des Stickstoffs beträgt am Turmeingang 135° C und am Abscheider 78° C. Das Siliciumdioxid hat einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 28 nm, eine Oberfläche von 110 m<sup>2</sup>/g und einen Kohlenstoffgehalt von 2 Prozent; der pH-Wert der 4-prozentigen wäßrigen Suspension des Siliciumdioxids beträgt 7. Das Siliciumdioxid wird in eine Menge von 0,5 Prozent eingesetzt (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyvinylacetat-Dispersion). Die Sprühtrocknung verläuft völlig störungsfrei über mehr als 2 Tage. Es wird mit einer Ausbeute von 11 kg/h ein bei einer Auslauföffnung des Meßgefäßes von 2,5 mm Durchmesser einwandfrei rieselfähiges, wenig staubendes und lagerstabiles Pulver erhalten, das eine Staubzahl von 33, ein Schüttgewicht von 550 g/l, ein Stampfvolumen von 86 Prozent

-8- -10-

und ein Stampfgewicht von 670 g/l aufweist.

Das kieselsäurehaltige Polyvinylacetat-Pulver wird mit Wasser zu einer 50-prozentigen Dispersion angerührt, deren Viskosität 5,0 Pa·s beträgt (Epprecht-Rheometer C/II). Nach Auftragen dieser Dispersion in einer Stärke von 300 µm auf eine schwarze Polyvinylchlorid-Folie und Trocknen wird ein transparenter Film erhalten.

#### 10 Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit einer Polyvinylacetat-Dispersion, die einen Feststoffgehalt von 43 Prozent und eine Viskosität von 0,25 Pa·s aufweist. Diese Dispersion enthält 6,5 Prozent eines Polyvinylalkohols, dessen Esterzahl 90 mg KOH/g beträgt und dessen 4-prozentige wäßrige Lösung bei 20° C eine Viskosität von 30 mPa·s zeigt.

der Nach/Sprühtrocknung erhält man ein bei einer Auslauföffnung des Meßgefäßes von 2,5 mm Durchmesser einwandfrei rieselfähiges, wenig staubendes Pulver mit einer Staubzahl von 25, einem Schüttgewicht von 650 g/l, einem Stampfvolumen von 90 Prozent und einem Stampfgewicht von 740 g/l. Der aus dem redispergierten Pulver erhaltene Film ist transparent.

#### Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt unter Einsatz eines hydrophoben Siliciumdioxids mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 16 nm, einer Oberfläche von 110 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 1 Prozent; der pH-Wert der 4-prozentigen Suspension des Siliciumdioxids beträgt 4.

Nach der Sprühtrocknung erhält man ein bei einer Auslauföffnung des Meßgefäßes von 5 mm Durchmesser einwandfrei rieselfähiges, wenig staubendes Pulver mit einer Staubzahl von 29, einem Schüttgewicht von 580 g/l, einem Stampfvolumen